

L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1994-344662 [43] WPINDEX  
DNN N1994-270472 DNC C1994-156854

TI Electrode material for sec. battery - comprises carbonaceous material  
particles mixed with organic cpd. particles and heated to carbonise  
organic cpd..

DC L03 X16

PA (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

CYC 1

PI JP 06267531 A 19940922 (199443) \* 7 H01M004-02 <--  
JP 3164458 B2 20010508 (200128) 6 H01M004-04

ADT JP 06267531 A JP 1993-48286 19930309; JP 3164458 B2 JP 1993-48286 19930309

FDT JP 3164458 B2 Previous Publ. JP 06267531

PRAI JP 1993-48286 19930309

IC ICM H01M004-02; H01M004-04

ICS C04B035-52; C04B041-87; H01M004-58; H01M004-66; H01M010-40

/ BINARY DATA / saitou001.TIF

AB JP 06267531 A UPAB: 19941216

Carbonaceous material particles satisfying condition (1) are mixed with  
organic cpd. particles satisfying condition (2). The mixt. is heated to  
carbonise the organic cpd. The carbonaceous material particles are covered  
with a carbonaceous material satisfying condition (3).

Conditions are as follows: (1) Doo2 at X-ray wide angle diffraction  
is up to 3.37 Angstroms, the true density is at least 2.10 g/cm<sup>3</sup> and the  
vol. average grain dia. is at least 5 microns; (2) The vol. average grain  
dia. is smaller than that of the carbonaceous material; and (3) Doo2 at  
X-ray wide angle diffraction is at least 3.38 Angstroms and Peak PA is at  
1580-1620 cm<sup>-1</sup> and peak PB is at 1350-1370 cm<sup>-1</sup> in Raman spectrum  
analysis, using an argon ion laser light having a wavelength of 5145  
Angstroms. The ratio of PB strength IB to PA strength IA (IB/IA) is at  
least 0.2.

USE/ADVANTAGE - Used for a sec. battery. The electrode material has  
high electrode capacity and improved charge-discharge cycle  
characteristics.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB; GI

MC CPI: L03-E01B3

EPI: X16-B01F; X16-E01A

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [\text{\AA}]$$

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6-267531

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
H01M 4/02	D	
C04B 35/52		
41/87	S	
H01M 4/58		
4/66	A	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-48286

(22) 出願日 平成5年(1993)3月9日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 電極材料

(57) 【要約】

【構成】 (1)の特性の炭素質物(A)の粒子を、(2)の特性の炭素質物(C)で被覆した多相構造とした電極材料：

(1) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.37 \text{ \AA}$ 以下、真密度が $2.10 \text{ g/cm}^3$ 以上であり、体積平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であること；

(2) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.38 \text{ \AA}$ 以上、波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_B$ を有し、上記 $P_A$ の強度 $I_A$ に対する $P_B$ の強度 $I_B$ の比 $R = I_B / I_A$ が $0.2$ 以上であること。

【効果】 電極容量が大きく、充放電サイクル特性の優れた電極を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)の条件を満たす炭素質物(A)の粒子と、下記(2)の条件を満たす有機化合物(B)の粒子を混合した後、これを加熱して有機化合物(B)を炭素化することにより、炭素質物(A)の粒子を、下記(3)の条件を満たす炭素質物(C)で被覆した多相構造とした電極材料：

(1) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.37\text{ \AA}$ 以下、真密度が $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上であり、体積平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であること；

(2) 体積平均粒径が炭素質物(A)より小さいこと；

(3) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.38\text{ \AA}$ 以上、波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ 、 $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_B$ を有し、上記 $P_A$ の強度 $I_A$ に対する $P_B$ の強度 $I_B$ の比 $R = I_B / I_A$ が $0.2$ 以上であること。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池用電極材料に関するものである。更に詳しくは本発明は、高容量で充放電特性にすぐれた二次電池用負極電極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および課題】リチウム二次電池向けの電極としてポリアセチレンなどの導電性高分子を用いることが提案されている（特開昭57-121168号公報）。しかし、導電性高分子はリチウムイオンのドーブ量、すなわち電極容量及び安定な充放電特性に欠けるという欠点がある。またリチウム金属を、リチウム二次電池の負極電極に用いることも試みられているが、この場合には充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。すなわち、電池の放電時には負極体から $\text{Li}$ が $\text{Li}^+$ イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこの $\text{Li}^+$ イオンが金属 $\text{Li}$ となって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させるとそれに伴って電析する金属 $\text{Li}$ はデンドライト状となることである。このデンドライト状 $\text{Li}$ は極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合を生じる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属 $\text{Li}$ 電析物がセパレータを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。別言すれば、充放電のサイクル寿命が短いという問題が生ずる。

【0003】このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これに $\text{Li}$ または $\text{Li}$ を主体とするアルカリ金属を担持せしめて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、負極電極の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この負極電極の電極容量は満足しうる程に大きいものではなかつ

た。本発明は、かかる状況の下に、電極容量が大きく、充放電サイクル特性にすぐれた負極電極を可能にする電極材料を提供することを目的としたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記(1)の条件を満たす炭素質物(A)の粒子と、下記(2)の条件を満たす有機化合物(B)の粒子を混合した後、これを加熱して有機化合物(B)を炭素化することにより、炭素質物(A)の粒子を、下記(3)の条件を満たす炭素質物(C)で被覆した多相構造とした電極材料を提供するものである。

(1) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.37\text{ \AA}$ 以下、真密度が $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上であり、体積平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であること；

(2) 体積平均粒径が炭素質物(A)より小さいこと；

(3) X線広角回折における $d_{002}$ が $3.38\text{ \AA}$ 以上、波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ 、 $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_B$ を有し、上記 $P_A$ の強度 $I_A$ に対する $P_B$ の強度 $I_B$ の比 $R = I_B / I_A$ が $0.2$ 以上であること。

【0005】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

〔多相構造〕本発明の電極材料は、前述のように炭素質物(A)の粒子と有機化合物(B)の粒子とを混合した後、これを加熱して有機化合物を炭素化することにより、炭素質物(A)を炭素質物(C)で被覆した構造を有する電極材料であり、炭素質物(A)および炭素質物(B)はそれぞれ特定の結晶特性を有している。炭素質物(A)は炭素質物(B)により全面を被覆されるのが好ましいが、場合によっては、部分的に被覆された構造であってもよい。

## 【0006】〔電極材料の合成のための原料〕

炭素質物(A)

炭素質物(A)の粒子は、X線広角回折における $d_{002}$ が $3.37\text{ \AA}$ 以下、好ましくは $3.35\sim3.37\text{ \AA}$ 、より好ましくは $3.35\sim3.36\text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $3.36\text{ \AA}$ である。さらにC軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、好ましくは $150\text{ \AA}$ 以上、より好ましくは $200\text{ \AA}$ 以上、さらに好ましくは $220\text{ \AA}$ 以上、とくに好ましくは $250\text{ \AA}$ 以上、最も好ましくは $300\text{ \AA}$ 以上である。また、真密度は $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $2.12\text{ g/cm}^3$ 以上、より好ましくは $2.14\text{ g/cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $2.16\text{ g/cm}^3$ 以上、とくに好ましくは $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上、最も好ましくは $2.20\sim2.26\text{ g/cm}^3$ である。平均粒径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\sim40\text{ }\mu\text{m}$ 、とくに好ましくは $12\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $15\sim25\text{ }\mu\text{m}$ である。比表面積は、好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim50\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ 、とくに好ましくは $0.8\sim20\text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $1.$

0 ~ 1 5 m<sup>2</sup>/gである。

#### 【 0 0 0 7 】有機化合物(B)

有機化合物(B)としては、ピッチを粒子状にして用いるのが好ましい。このピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油ピッチ、コールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。それ以外に有機化合物としては、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体を用いることもできる。さらに有機化合物として、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、セルロース樹脂を用いることもできる。有機化合物として、上述の有機化合物の1種又は2種以上を同時に用いることができる。

【 0 0 0 8 】有機化合物(B)の粒子は、体積平均粒径D(2)(μm)が上述の炭素質物(A)の体積平均粒径D(1)(μm)より小さい。好ましくはD(2) ≤ 2/3 · D(1)、より好ましくはD(2) ≤ 1/2 · D(1)、さらに好ましくはD(2) ≤ 1/3 · D(1)である。このように、炭素質物(A)の体積平均粒径より小さい体積平均粒径を有する有機化合物の粒子を選んで混合することにより、炭素質物(A)の粒子のまわりに有機化合物の粒子を効果的に被覆させることができる。

#### 【 0 0 0 9 】原料の混合割合

炭素質物(A)と有機化合物(B)の混合割合は、好ましくは下記のとおりである。W(A) = 炭素質物(A)の重量 / [炭素質物(A)の重量 + 有機化合物(B)の重量] が好ましくは0.40 ~ 0.95、より好ましくは0.50 ~ 0.93、さらに好ましくは0.55 ~ 0.90、とくに好ましくは0.60 ~ 0.85、最も好ましくは0.65 ~ 0.80である。

【 0 0 1 0 】〔圧縮密着および炭素化〕さらにこの炭素質物(A)の粒子と、有機化合物の粒子(2)の混合物を、加

圧密着して、炭素質物(A)の粒子と有機化合物(B)の粒子とを密着させるのが好ましい。次に、この圧縮密着物を、不活性ガス流下または真空中で加熱して炭素化する。炭素化は、酸素濃度が好ましくは5vol%以下、より好ましくは3vol%以下、さらに好ましくは1vol%以下、とくに好ましくは0.5vol%以下、最も好ましくは0.3vol%以下の雰囲気で行う。炭素化の温度は、好ましくは500 ~ 2800℃、より好ましくは700 ~ 2500℃、さらに好ましくは800 ~ 2100℃である。かくして有機化合物(B)を炭素化させて得られる炭素質物(C)で、炭素質物(A)の粒子を被覆してなる多相構造を有する炭素質物が得られる。すなわち炭素質物(A)の粒子の表面の全部ないし一部を、炭素質物(C)で被覆した多相構造の電極材料が得られる。このようにして炭素化した電極材料は、次に粉碎し、高分子材料を用いて結着し、電極の形状に成形される。

【 0 0 1 1 】〔炭素質物(C)の特性〕炭素質物(C)はX線広角回折における002面の面間隔d<sub>002</sub>が3.38 Å以上である。より好ましくは3.39 ~ 3.80 Å、さらに好ましくは3.40 ~ 3.75 Å、とくに好ましくは3.43 ~ 3.70 Å、最も好ましくは3.45 ~ 3.65 Åである。

【 0 0 1 2 】さらに炭素質物(C)は、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580 ~ 1620 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>A</sub>、1350 ~ 1370 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>B</sub>を有し、上記P<sub>A</sub>の強度I<sub>A</sub>に対するP<sub>B</sub>の強度I<sub>B</sub>の比：R = I<sub>B</sub> / I<sub>A</sub>が0.2以上である。P<sub>A</sub>は芳香環網面の広がり積層して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、P<sub>B</sub>は乱れた非晶構造に対応したピークである。炭素質物(C)は、好ましくはRが0.25以上、より好ましくは0.3 ~ 1.6、さらに好ましくは0.4 ~ 1.5、とくに好ましくは0.5 ~ 1.3である。

【 0 0 1 3 】さらにC軸方向の結晶子の大きさ(L<sub>c</sub>)が220 Å未満であることが好ましく、200 Å以下であることがより好ましく、10 Å以上150 Å未満であることがさらに好ましく、15 ~ 100 Åであることがとくに好ましく、16 ~ 70 Åであることがとくに好ましい。

【 0 0 1 4 】〔電極材料の特性〕本発明の電極材料は、炭素質物(A)の粒子の表面の全部ないし一部を、炭素質物(C)で被覆した多相構造を有するが、それに対応して下記特性を有する。すなわち上述のラマンスペクトル分析において、1580 ~ 1620 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>A</sub>、1350 ~ 1370 cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>B</sub>を有し、上記P<sub>A</sub>の強度I<sub>A</sub>に対するP<sub>B</sub>の強度I<sub>B</sub>の比：R = I<sub>B</sub> / I<sub>A</sub>が0.1以上であり、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3 ~ 1.6、さらに好ましくは0.4 ~ 1.5、とくに好ましくは0.5 ~ 1.3である。さらに、本発明の電極材料は、上述の多相構造に対応してX線広角

回折において少なくとも2つのピークを有することが好ましい。すなわち、炭素質物(A)と炭素質物(C)に対応する2つのピークを有する。両者のピークは、各ピークのプロフィールを非対称ピアソンVII関数で近似し、最小二乗法はガウス・ジョルダン法を適用して分離することができる。すなわち炭素質物(A)に対応して $d_{002}$ が $3.37 \text{ \AA}$ 以下のピークと、炭素質物(C)に対応する $d_{002}$ が $3.38 \text{ \AA}$ 以上のピークを有することが好ましい。両者のピーク強度の比： $I_r = I(d_{002} \text{ が } 3.38 \text{ \AA} \text{ 以上のピーク}) / I(d_{002} \text{ が } 3.37 \text{ \AA} \text{ 以下のピーク})$ が $0.001$ 以上であることが好ましく、 $0.002 \sim 0.50$ であることがより好ましく、 $0.003 \sim 0.30$ であることがさらに好ましく、 $0.005 \sim 0.15$ であることがとくに好ましく、 $0.007 \sim 0.10$ であることが最も好ましい。本発明の電極材料は、真密度が $2.05 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $2.08 \text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $2.10 \sim 2.25 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましく、 $2.12 \sim 2.22 \text{ g/cm}^3$ であることがとくに好ましく、 $2.15 \sim 2.20 \text{ g/cm}^3$ であることが最も好ましい。また、本発明の電極材料は、体積平均粒径が $5 \sim 80 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $7 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $8 \sim 60 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがとくに好ましく、 $12 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0015】〔高分子結着剤〕本発明の電極材料は、通常、高分子結着剤と混合し、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

- ① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースなどの樹脂状高分子。
- ② スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。
- ③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。
- ④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2又は4～12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。
- ⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0016】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカ

リ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上、とくに好ましくは $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上である。本発明の電極材料と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が電極材料の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が電極材料の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、とくに好ましくは、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）である。電極材料と結着剤との混合割合は、電極材料100重量部に対して、結着剤が好ましくは $0.1 \sim 30$ 重量部、より好ましくは $0.5 \sim 20$ 重量部、さらに好ましくは $1 \sim 10$ 重量部である。

【0017】さらに、上記の混合物に、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成しうる金属、たとえばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、たとえばリチウムアルミニウム合金を混合して用いることもできる。このような金属ないし合金は、粒子状でも、電極材料の表面をコーティングした薄層の形態でも、あるいは電極材料の内部に包含される形態であっても差し支えない。このような金属ないし合金の配合割合は、電極材料100重量部に対して、金属ないし合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは $5 \sim 60$ 重量部、さらに好ましくは $10 \sim 50$ 重量部、とくに好ましくは $15 \sim 40$ 重量部である。

【0018】〔電極の成形〕本発明の電極材料は、前述の結着剤との混合物、あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極成形用材料とし、これをロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0019】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、又は組立の際に担持させることができる。担持体に活物質を担持させる方法としては、

10

20

30

40

50

化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電解含浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。あるいは、リチウム金属と電極成形体を電氣的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることが好ましい。このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、とくに好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。このような電極材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

【0020】〔正極〕正極体の材料は、とくに限定されないが、たとえば、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ ； $\text{TiS}_2$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{VS}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{V}_6\text{S}_{13}$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{V}_6\text{S}_{13}$ などである。また、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ などの酸化物； $\text{CuS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{V}_6\text{S}_{13}$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_7$ などの硫化物； $\text{NiPS}_4$ 、 $\text{FePS}_4$ などのリン、イオウ化合物； $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ などのセレン化合物などを用いることもできる。また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーを用いることができる。さらに、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質物を正極に用いることができる。

【0021】〔電解液〕電解液としては、有機溶媒に、電解質としてアルカリ金属塩ないし4級アンモニウム塩を溶解させてなる電解液を用いる。電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ などのアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を用いることができる。アルカリ金属塩が好ましい。濃度は、0.2モル/リットル以下が好ましく、0.3~1.9モル/リットルがより好ましい。電解質を溶解させる溶媒は、エ

チレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状エステル化合物を用いることができる。また鎖状エーテル、環状エーテル、鎖状エステル化合物などを用いることができる。鎖状エーテル化合物の例としては、1,2-ジメトキシエタン、環状エーテル化合物の例としてはクラウンエーテル（12-クラウン-4等）、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等をあげることができる。鎖状エステル化合物としては、ジエチルカーボネートなどをあげることができる。電解質を溶解させる溶媒は、少なくとも2種の溶媒からなる混合溶媒を用いることが好ましい。たとえば混合溶媒中のエチレンカーボネートを、5vol%以上60vol%未満、より好ましくは7vol%以上50vol%未満、さらに好ましくは10~45vol%、とくに好ましくは12~40vol%、最も好ましくは15~40vol%含有することができる。また、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンの誘導体である固体電解質を、正極体と負極体との間に介在させることもできる。電解液を保持するセパレーターは、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの不織布を使用することができる。

【0022】

〔作用〕このようにして構成された電池では、負極電極においては充電時に担持体に活物質イオンが担持され、放電時には担持体中の活物質イオンが放出されることによって、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、金属カルコゲン化合物を用いた場合、充電時に正極体に活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンが担持されることで、充放電の電極反応が進行する。あるいは、正極にポリアニリンなどの導電性ポリマーを用いた場合には、充電時に活物質イオンの対イオンが正極体に担持され、放電時に活物質イオンの対イオンが正極体から放出されることで電極反応が進行する。以上のように、正極体、負極体の電極反応の組み合わせで、電池としての充放電に伴う電池反応が進行する。

【0023】〔測定方法〕なお本発明において、炭素質物の(イ)X線広角回折、(ロ)真密度、(ハ)体積平均粒径および(ニ)ラマンスペクトル等の各特性は、下記方法により測定した。

(イ) X線広角回折：

(1) (002)面の面間隔( $d_{002}$ )

炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめのう乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、反射式デフракトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行わず次の簡便法を

用いる。即ち ( 0 0 2 ) 回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して ( 0 0 2 ) 面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの 3 分の 2 の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の 2 倍とし、CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ とから次式のブラッグ式によって $d_{002}$ を求める。

【 0 0 2 4 】

【数 1】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [\text{\AA}]$$

$\lambda$  : 1.5418  $\text{\AA}$

$\theta$  :  $d_{002}$ に相当する回折角

【 0 0 2 5 】 ( 2 ) c 軸方向の結晶子の大きさ :  $L_c$   
前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半価幅 $\beta$ を用いて c 軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

【 0 0 2 6 】

【数 2】

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [\text{\AA}]$$

【 0 0 2 7 】 形状因子  $K$  には 0.90 を用いた。 $\lambda$ 、 $\theta$  については前項と同じ意味である。

(ロ) 真密度 : マルチピクノメーター (湯浅アイオニクス社製) を用い、ヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。

(ハ) 体積平均粒径 : レーザー回折式粒度分布測定装置 (堀場製作所製) を用いて測定した。

(ニ) ラマンスペクトル : 光源にアルゴンレーザー光を用い、分光器として日本分光工業 NR1000 を用いて測定した。

【 0 0 2 8 】 以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【実施例】

実施例 1

X線広角回折において $d_{002}$ が3.36  $\text{\AA}$ 、真密度が2.25  $\text{g/cm}^3$ 、体積平均粒径が20  $\mu\text{m}$ 、比表面積が8.7  $\text{m}^2/\text{g}$ の炭素質物(A)の粒子70重量部に、体積平均粒径2  $\mu\text{m}$ のピッチ粒子30重量部を添加し、混合した。この混合物を、加圧して密着させた後混合物を、電気加熱炉にセットし、 $\text{N}_2$ 流下200 $^\circ\text{C}$ /時間で昇温し、1300 $^\circ\text{C}$ 迄昇温した。さらに1300 $^\circ\text{C}$ で1時間保持し、ピッチを炭素化させた。炭素質物(C)の $d_{002}$ は3.50  $\text{\AA}$ 、ラマンスペクトルにおけるピーク強度比 : Rは0.50であった。これを粉碎し、体積平均粒径25  $\mu\text{m}$ の粒子の電極材料とした。この粒子はX線回折において $d_{002}$ が3.36  $\text{\AA}$ と3.50  $\text{\AA}$ の2つのピークを有し、ラマンスペクトルにおけるピーク強度比Rが0.49であった。また真密度は2.16  $\text{g/cm}^3$ 、BET比表面積は1.2  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。この電極材料93重量部に、ポリエチレン7重量部を混合して、混合物をニッケル金網上に圧着した。これを真空中で130 $^\circ\text{C}$ に加熱することにより乾燥して、電極成形体を得た。ガラスセルに濃度1モル/リットルの $\text{LiClO}_4$ /エチレンカーボネート (50 vol%) とジエチルカーボネート (50 vol%) の溶液を入れ、上述の電極成形体を、リチウム金属をニッケル金網上に圧着した電極に対向させて電池セルを構成した。両電極の間に1.5 mAで0 V 迄充電し、1.5 V 迄放電する操作を繰り返した。その結果を表1に示す。

【 0 0 2 9 】 比較例 1

ピッチ粒子のみを電気加熱炉にセットし、 $\text{N}_2$ 流下200 $^\circ\text{C}$ /時間で昇温し、1300 $^\circ\text{C}$ 迄昇温した。さらに1300 $^\circ\text{C}$ で1時間保持し、炭素化させた。この炭素質物を、実施例1の炭素質に代えて用いた以外は、すべて実施例1と同様にして電極性能を評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

表 1

	2 サイクル			5 サイクル		
	充電量	放電量	効率	充電量	放電量	効率
実施例 1	12.2mAh	12.0mAh	98%	12.2mAh	12.0mAh	98%
比較例 1	8.3mAh	8.0mAh	96%	8.3mAh	8.0mAh	96%

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明の電極材料は、前述のような炭素質物を主成分として用いることにより、電極成形体に賦

形されて二次電池用の電極として用いられたときに、電極容量が大きく、充放電サイクル特性の優れた特性を発揮する。



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z